云 南 植 物 研 究 6（3）：325—328，1984
Acta Botanica Yunnanica

青叶胆植物中的红白金花内酯和青叶胆内酯的结构

聂瑞麟　何仁远*

（中国科学院昆明植物研究所）

摘　要

本文报告龙胆科獐牙菜属植物青叶胆（*Swertia mileensis* T. N. Ho et W. L. Shih）中分到的两个微量内酯成分Ⅰ和Ⅱ。经UV. ^{1}H NMR. ^{13}C NMR. MS.证明Ⅰ是红白金花内酯（erythrocentaurin），Ⅱ是一新化合物，命名为青叶胆内酯（swermirin））。探讨了青叶胆内酯和獐牙菜甙（sweroside）以及红白金花内酯之间的关系。认为青叶胆内酯是獐牙菜甙，獐牙菜苦甙（swertiamarin）的酶解分子重排游离甙元。此外还讨论了青叶胆内酯部分结构C_7、C_8、C_{10}碳核及与其相连氢核和甲基偏向高场的原因。

我们曾报道了云南用于治疗急性病毒性肝炎的草药青叶胆中的单萜环烯醚苦味甙和吡酮成分[1，2]。经进一步研究，又分离到两个微量内酯Ⅰ和Ⅱ。总得率约为十万分之三。Ⅱ的得率约略低于Ⅰ。证明Ⅰ是红白金花内酯，Ⅱ是一新化合物，命名为青叶胆内酯，结构见图。

Ⅰ　　Ⅱ　　Ⅲ　　Ⅳ

青叶胆内酯的结构：黄色片状结晶，mp 125—126°C（结晶溶剂：丙酮-石油醚）。^{1}H NMR 重水交换未见消失信号，示不含游离氢。积分示十氢。由δ值及J值判定氢类型。δ：1.4（d，3H，CH_3—CH=C，J=7.0Hz）5.63（q，1H，CH_3—CH=C，J=7.0Hz）．3.08（t，2H，=C—CH_2—CH_2—O，J=5.9Hz）．4.41（t，=C—CH_2—CH_2—O，J=5.9Hz）．7.93（s，1H，—CHO）．9.88（s，1H，—CHO）．^{13}C NMR 常谱及偏共振去偶谱，示碳数为十。由δ值，偏共振去偶^{13}C信号的多重度，单频选择性去偶，

本文于1984年2月21日收到。

* 云南省卫生厅进修人员。

诱导效应规律及经验计算等确定各碳类型及归属。δ：19.81 (q, C_9), 22.82 (t, C_2), 65.15(t, C_1), 73.29(d, C_8), 104.2(s, C_7), 120.44(s, C_4), 142.63(s, C_3), 163.02 (d, C_{10}), 163.64(s, C_5), 185.63(d, C_6).MS(m/e)：M^+194，由同位素峰计算元素组成为：$C_{10}H_{10}O_4$，示分子中含四个氧原子，碳数目，氢数目同^{13}CNMR光谱及^{1}H NMR光谱完全一致，证实分子式无误。计算不饱和数等于6，IRν_{max}^{nujol} cm^{-1}：无OH吸收，1720（共轭δ内酯），1640（共轭烯酮）。组合上述各部分结构仅存在Ⅰ、Ⅲ两种可能。前人曾从日本当药（*Swertia japonica* Makino）全草中分离出红白金花内酯，认为不是当药中原存有的成分，而是獐牙菜苦甙（日本当药中的主要成分）被苦杏仁酶水解并经分子重排而产生的甙元[3]。这一结论颇值得商讨。又据前人合成证明了红白金花内酯结构是Ⅰ而不是Ⅳ[4]，考虑Ⅰ和Ⅱ之间的关系，因此排除结构Ⅳ的可能。这样，我们认为：青叶胆内酯才是真正的獐牙菜苦甙，獐牙菜甙经植物体内酶的作用，发生分子重排的游离甙元。而红白金花内酯则是由青叶胆内酯经环化脱水衍生而来的产物。（见下图）

R = H 獐牙菜甙

R = OH 獐牙菜苦甙

关于部分结构中C_8上的甲基，δ：1.4比之一般烯碳上甲基，δ：1.59—2.68向高场位移0.19ppm。烯碳C_8，δ：73.29比一般共轭烯碳，δ：82—93向高场移动8.1ppm在碳谱中应用单频选择性去偶方法，以^{1}H核，δ：5.63的频率照射去偶，则碳谱上δ：73.29的双峰变成大的单峰，由此证明C_8确实为连接一氢核和一甲基的烯碳无误。此外C_{10}上的氢质子，δ：7.93也比一般醛基质子，δ：9.8向高场位移1.87ppm，同样用^{1}H核，δ：7.93的频率照射去偶，则碳谱上δ：163.02的双峰变为单峰，至此证明了C_{10}的归属以及分子内其它两个碳基碳（C_5，C_6）的指定。虽然C_{10}比一般醛基碳，δ：190—205向高场位移26.98ppm，但确实证明是醛基碳，这样也能同分子中另一个醛基碳，δ：185.63(C_6)明

显地区分。上述质子向高场位移的原因主要是由于整个分子处于共轭体系之中，该部分结构受到整个分子共轭效应的影响，加之C_7，C_8，C_{10}及氧之间的π键共振均匀化，致使π键S性减弱，为此键长将会比一般π键增长，介于sp^2与sp^3之间的原故。Ⅱ的结构将最后由x射线衍射肯定。

实　验

熔点用微量熔点仪测定（未校正）。核磁共振谱用Brucker WH-90脉冲付立叶变换波谱仪测定，内标TMS。溶剂$CDCl_3$，化学位移δ(ppm)。红外光谱用IR-450型分光光度计测定。紫外光谱用岛津UV-210A测定。

前报[2]青叶胆全草粗粉2500克，用甲醇提取，回收甲醇后，加水溶解提取物，过滤除去叶绿素等不溶物，滤液用石油醚萃取获得粗屾酮，然后又用氯仿萃取得微量粗内酯，经硅胶柱层析分离得化合物Ⅰ和Ⅱ。被氯仿提取之后滤液加活性炭吸附，蒸干，用乙酸乙酯回流抽提得苦味甙（主要为樟牙菜甙）。

红白金花内酯Ⅰ　丙酮-石油醚结晶，无色针状结晶mp 141—142°C暴露于空气中逐渐变成鲜红色。UV λ_{max}^{EtoH} nm(logε)；223.5(4.34)，289(3.06)，IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：1722（共轭δ内酯），1696（共轭碳基）。以上数据均与文献值相符[5]。下述数据进一步证实为该化合物确实无误。

^1H NMR δ：3.58(t，2H，—CH_2—CH_2—O，J＝5.9Hz)．4.56(t，2H，—CH_2—CH_2—O，J＝5.9Hz)．7.82—8.43（12峰，芳环3H，ABC系）。10.22(s，1H，—CHO)．^{13}C NMR常谱及偏共振去偶，决定各碳归属如下(δ)：C_1(t，66.75)，C_2(t，24.59)，C_3(s，141.19)，C_4(s，126.97)，C_5(s，164.15)，C_6(d，135.53)，C_7(d，127.85)，C_8(d，138.24)，C_9(s，132.73)，C_{10}(d，191.8)，C_6，C_8值可以互换。MS (m/e)相对丰度%：176，M^+，100；148，M^+—CO，40；119，M^+—CO—CHO，55。

青叶胆内酯Ⅱ　黄色片状结晶，mp 125—126°C，UVλ_{max}^{EtoH} nm (logε)：222(3.97)，268(3.65)，310(3.6)，373(3.78)．IR．^1H NMR见前。^{13}C NMR(δ)：C_1(t，65.15)，C_2(t，22.82)，C_3(s，142.63)，C_4(s，120.44)，C_5(s，163.64)，C_6(s，185.63)，C_7(s，104.2)，C_8(d，73.29)，C_9(q，19.81)，C_{10}(d，163.02)，MS (m/e)相对丰度%：194，M^+，60；179，M^+—CH_3，70；165，M^+—CHO，100；136，M^+—2CHO，10.

致谢：本工作得到周俊副教授的指导，仪器分析由我所物理仪器组测定，质谱由五七六一一部队测定，在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

〔1〕 何仁远，聂瑞麟，1980：青叶胆植物中苦味甙的研究，云南植物研究，2（4）：480—482。

〔2〕 何仁远、冯树基、聂瑞麟，1982：青叶胆咄酮成分的分离和鉴定，云南植物研究，4（1）：68，76。

〔3〕 Takashi Kubota and Yutaka Tomita, 1961:Structure of swertiamarin, *Tetrahedron Letters*. 176—182.

〔4〕 Takashi Kubota, Yutaka Tomita, and Kaneo Suzuki, 1961: Synthesis of erythrocentaurin semicarbazose. *Tetrahedron Letters*. 223—225.

〔5〕 Takashi Kubota, Yutaka Tomita, 1958: Structure of erythrocentaurin. *Chemistry and Industry* (8): 230.

THE ERYTHROCENTAURIN AND SWERMIRIN FROM SWERTIA MILEENSIS

Nie Ruilin and He Renyuan

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Abstract

The erythrocentaurin Ⅰ and a new lactone Ⅱ were isolated from *Swertia mileensis* T. N. Ho et W. L. Shin. in Yunnan (Chinese name: Qing Ye Dan). The yields of Ⅰ and Ⅱ were 0.003% (cald. from whole dry herbs). The Ⅱ was named swermirin. The structure of swermirin was elucidated by means of UV. IR. ^{1}H, ^{13}C NMR and MS. It was assumed to be aglycone really which was obtained through intramolecular rearrangement by hydrolysis of sweroside and swertiamarin as Fig. 2.